

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-166641

(43)Date of publication of application : 23.06.2005

(51)Int.Cl. H05B 33/22  
C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 2004-309943

(71)Applicant : INTERNATIONAL MANUFACTURING  
& ENGINEERING SERVICES CO LTD

(22)Date of filing : 25.10.2004

(72)Inventor : ENDO JUN  
KIDO JUNJI

(30)Priority

Priority number : 2003384202

Priority date : 13.11.2003

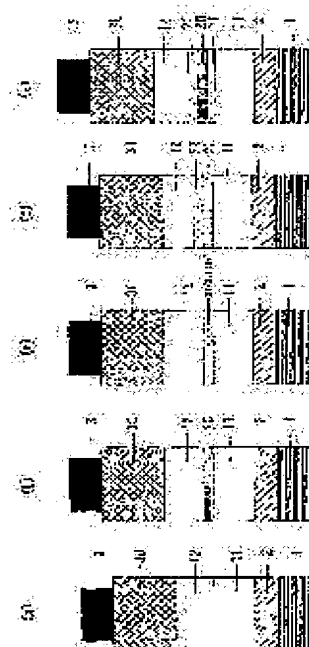
Priority country : JP

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element which takes advantage of the combination of a plurality of hole transport layers for carrying holes poured from a positive electrode layer to a light-emitting layer to reduce a controversial barrier of hole transport, while keeping the stability of driving life time of the element, and to result in reduction of voltage for initiating light emission and reduction of power consumption.

**SOLUTION:** The organic electroluminescent element comprises a positive electrode layer, a negative electrode layer opposed to the positive electrode layer, and a light-emitting layer containing organic compound and placed between these electrode layers. Holes are injected from the positive electrode layer and electrons injected from the negative layer excite the organic compound in the light-emitting layer which emits light. At least one of hole transport layers, containing an electron receiving material, is placed between the positive and negative electrode layers so that the electron receiving material does not come into contact with the positive electrode.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-166641

(P2005-166641A)

(43) 公開日 平成17年6月23日(2005. 6. 23)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
H 05 B 33/22	H 05 B 33/22	3 K 007
C 09 K 11/06	C 09 K 11/06	6 9 0
H 05 B 33/14	H 05 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 29 頁)

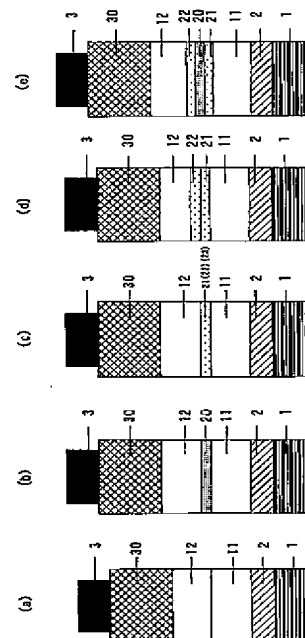
(21) 出願番号	特願2004-309943 (P2004-309943)	(71) 出願人	593191350
(22) 出願日	平成16年10月25日 (2004. 10. 25)		株式会社アイメス
(31) 優先権主張番号	特願2003-384202 (P2003-384202)		神奈川県藤沢市桐原町3番地
(32) 優先日	平成15年11月13日 (2003. 11. 13)	(74) 代理人	100083286
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 三浦 邦夫
		(74) 代理人	100120204
			弁理士 平山 巖
(出願人による申告) 国などの委託成果に係る特許出願 (平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「 高効率有機デバイスの開発事業」委託研究、産業活力再 生特別措置法第30条の適用を受けるもの)		(72) 発明者	遠藤 潤
			神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社ア イメス内
		(72) 発明者	城戸 淳二
			山形県米沢市林泉寺3-12-16
		Fターム(参考)	3K007 AB03 AB06 AB11 AB14 DB03 FA01

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

## (57) 【要約】

【課題】 陽極電極層から注入されたホールを発光層へ移動させるための複数のホール輸送層の組み合わせを使用して、子の駆動寿命安定性を維持したまま、そこで問題とされていたホール移動障壁を低減させ、結果として発光開始電圧を含む素子駆動電圧を低減させて消費電力を低減することができる有機エレクトロルミネッセント素子を提供する。

【解決手段】 陽極電極層と、陽極電極層と対向して配置された陰極電極層と、陽極電極層と陰極電極層との間に位置し、有機物を有する発光層と、を有し、陽極電極層からホールが注入され、陰極電極層から電子が注入されることにより、発光層の有機物の励起状態が生成され、これにより発光する有機エレクトロルミネッセント素子であって、陽極電極層と陰極電極層との間に位置し、陽極電極層から注入されたホールを輸送する少なくとも一層以上からなるホール輸送層中に電子受容性物質が存



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

陽極電極層と、前記陽極電極層と対向して配置された陰極電極層と、前記陽極電極層と前記陰極電極層との間に位置し、有機物を有する発光層と、を有し、前記陽極電極層からホールが注入され、前記陰極電極層から電子が注入されることにより、前記発光層の有機物の励起状態が生成され、これにより発光する有機エレクトロルミネッセント素子であって、

前記陽極電極層と前記陰極電極層との間に位置し、前記陽極電極層から注入されたホールを輸送する少なくとも一層以上からなるホール輸送層中に電子受容性物質が存在しており、かつ、前記電子受容性物質は、前記陽極電極と接していない位置に存在することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

10

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、前記ホール輸送層が、互いに異なる物質からなる少なくとも二層以上の複数のホール輸送層から構成されており、前記複数のホール輸送層を隔てる界面に電子受容性物質が存在することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【請求項 3】

互いに対向する陽極電極層と陰極電極層との間に、少なくとも一層の発光層を含む発光ユニットを複数個有する有機エレクトロルミネッセント素子であって、前記各発光ユニットは少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られており、前記電荷発生層は  $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  以上の比抵抗を有する電氣的絶縁層であり、前記発光ユニットは少なくとも一層以上のホール輸送層を有し、前記複数の発光ユニットのうちの少なくとも一つの発光ユニットの前記ホール輸送層中に電子受容性物質が存在しており、かつ、前記電子受容性物質は、前記陽極電極や前記電荷発生層と接していない位置に存在することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

20

## 【請求項 4】

請求項 3 記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、前記ホール輸送層が、互いに異なる物質からなる少なくとも二層以上の複数のホール輸送層から構成されており、前記複数のホール輸送層を隔てる界面に電子受容性物質が存在することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

30

## 【請求項 5】

請求項 2 または請求項 4 記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電子受容性物質は、前記複数のホール輸送層に挟まれる層を形成している有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【請求項 6】

請求項 2 または請求項 4 記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電子受容性物質は、互いに隣接する前記複数のホール輸送層の一方、もしくは両方に混合されて存在している有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【請求項 7】

請求項 6 記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記ホール輸送層はホール輸送性物質を有し、前記電子受容性物質と前記ホール輸送性物質は、共蒸着によって混合されている有機エレクトロルミネッセント素子。

40

## 【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電子受容性物質は無機物である有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【請求項 9】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電子受容性物質は有機物である有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【請求項 10】

請求項 8 記載の有機エレクトロルミネッセント素子において前記電子受容性物質である無

50

機物は金属酸化物である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 11】

請求項 8 記載の有機エレクトロルミネッセント素子において前記電子受容性物質である無機物は金属ハロゲン化物である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 12】

請求項 10 記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記金属酸化物は  $V_2O_5$ 、 $Re_2O_7$ 、 $MoO_3$ （3 酸化モリブデン）、または  $WO_3$ （3 酸化タングステン）である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 13】

請求項 9 記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電子受容性物質としての前記有機物は少なくとも一個のフッ素を置換基として有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

10

【請求項 14】

請求項 9 記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電子受容性物質としての有機物は少なくとも一個のシアノ基を置換基として有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 15】

請求項 13 または 請求項 14 記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電子受容性物質としての有機物がテトラフルオロ-テトラシアノキノジメタンである有機エレクトロルミネッセント素子。

20

【請求項 16】

請求項 9 記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電子受容性物質としての有機物がホウ素を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 17】

請求項 13 または 請求項 16 記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電子受容性物質としての有機物がホウ素とフッ素を同時に含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 18】

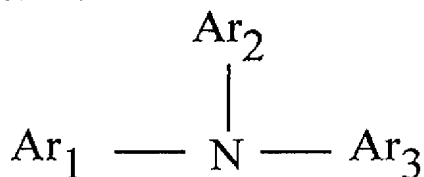
請求項 17 記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電子受容性物質としての有機物が、トリス  $\beta$ -（ペンタフルオロナフチル）ボランである有機エレクトロルミネッセント素子。

30

【請求項 19】

請求項 1 乃至 請求項 18 のいずれか 1 項記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電子受容性有機物と接触しているホール輸送性有機物が一般式

【化 1】



40

で示されるアリールアミン化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

但し、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$  および  $Ar_3$  は、それぞれ独立に置換基を有してよい芳香族炭化水素基を表わす。

【請求項 20】

請求項 1 乃至 請求項 18 のいずれか 1 項記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記電子受容性有機物と接触しているホール輸送性有機物が顔料型有機物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 21】

50

請求項20記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記顔料型有機物がポルフィリン化合物、または、その誘導体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項22】

請求項20記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記顔料型有機物がキナクリドン化合物、またはその誘導体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項23】

請求項20記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、前記顔料型有機物がインダンスレン化合物、またはその誘導体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセント素子に関する。なお、以下の記載において、有機エレクトロルミネッセント素子に代えて、「有機EL素子」もしくは「素子」と略記することがある。

【背景技術】

【0002】

発光層が有機化合物から構成される有機EL素子は、低電圧駆動の大面积表示素子を実現するものとして注目されている。KODAK社のTangらは素子の高効率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層し、ホールと電子がそれぞれ陽極電極層、陰極電極層からバランスよく注入される構造とし、しかも有機層の膜厚が $2000\text{ \AA}$  ( $2000 \times 10^{-10}\text{ m}$ )以下とすることで、 $10\text{ V}$ 以下の印加電圧で $1000\text{ cd/m}^2$ と外部量子効率1%の実用化に十分な高輝度、高効率を得ることに成功した( Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987) )。

20

【0003】

このような高効率素子を開発する上で、陰極電極層からの電子注入や陽極電極層からのホール注入をエネルギー障壁なく有機層に注入する技術は重要な要素として認識されている。

30

【0004】

前述のTangらは基本的に絶縁物とみなされる有機化合物に対して、金属電極から電子を注入する際に問題となるエネルギー障壁を低下させるため、仕事関数の小さいMg (マグネシウム、仕事関数:  $3.6\text{ eV}$ : 仕事関数値はCRC Handbook of Chemistry and Physics, 64th EDITIONより転載。以下、同様)を使用した。その際、Mgは酸化しやすく不安定であるのと、有機表面への接着性に乏しいので、化学的に安定で、つまり、仕事関数が高く、しかも有機表面に密着性の良いAg (銀、仕事関数:  $4.6\text{ eV}$ )と共蒸着により合金化して用いた。該合金組成の採用に至るまでの経緯はKODAK社の特許明細書に詳細に記載されている。

【0005】

当初、KODAK社の特許(米国特許第4,356,429号明細書もしくは、第4,539,507号明細書)には、有機EL素子の陰極電極層に有用な低仕事関数金属 (Low work function metal) として、Al, In, Ag, Sn, Pb, Mg, Mn等の金属を例示しており、具体的な仕事関数値の記載によって低仕事関数金属の定義をしていなかった。しかし、その後の特許(米国特許第4,885,211号明細書もしくは、第4,720,432号明細書もしくは第5,059,862号明細書)では、陰極電極層に使用される金属の仕事関数は低ければ低いほど、必要とされる駆動電圧も低くなることを記載した上で、 $4.0\text{ eV}$ 以下の仕事関数値を有する金属を低仕事関数金属と定義し、 $4.0\text{ eV}$ 以上の金属はむしろ化学的に不安定な $4.0\text{ eV}$ 以下の低仕事関数金属と混合し合金化することで、該合金陰極電極層に化学的安定性を付与す

40

50

る目的で使用することを記載している。

【0006】

この安定化金属は高仕事関数第2金属 (higher work function second metal) と表現され、その候補となる金属に、当初は低仕事関数金属 (A low work function metal) として挙げられていた Al, Ag, Sn, Pb が含まれており、開発初期の試行錯誤の過程が垣間見られる。また、KODAK 社の上記一連の特許中では、最も仕事関数の低いアルカリ金属については、その原理的優位性を認めつつも、素子を安定駆動させるには反応性が高すぎるので陰極電極層用の金属の候補から除外するとしている。

【0007】

凸版印刷株式会社のグループ (第51回応用物理学会学術講演会、講演予稿集 28a-PB-4、p. 1040) およびパイオニア株式会社のグループ (第54回応用物理学会学術講演会、講演予稿集 29p-ZC-15、p. 1127) は、Mg よりさらに仕事関数が小さく (低く)、KODAK 社がその特許請求項から除外したアルカリ金属の Li (リチウム、仕事関数: 2.9 eV) を用い Al (アルミニウム、仕事関数: 4.2 eV) と合金化することにより安定化させ電子注入陰極電極層として用いることにより、Mg 合金を用いた素子より低い駆動電圧と高い発光輝度を達成している。また、本発明者らは有機化合物層上にリチウムを単独で 10 Å 程度に極めて薄く蒸着し、その上から銀を積層した二層型陰極電極層が低駆動電圧の実現に有効であることを報告している (IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993))。

【0008】

さらに、最近では本発明者らはリチウムなどのアルカリ金属、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属、サマリウムなどの希土類金属を、陰極電極層用の金属ではなく、陰極電極層に接する有機層中にドーピングすることにより、駆動電圧を低下させることに成功した (Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2866、SID97DIGEST・P775、特開平10-270171号公報、対応米国特許第6,013,384号明細書)。これは電極に接する有機層中の有機分子を金属ドーピングによりラジカルアニオン状態とし、陰極電極層からの電子注入障壁を大幅に低下させたためと考えられる。この場合は、陰極電極層用の金属としてアルミニウムのように仕事関数が 4.0 eV 以上の高仕事関数金属を使用しても駆動電圧を低くすることができるばかりでなく、ITO のように従来は陽極電極層として使用され、陰極電極層には最も不向きであるとされてきた高仕事関数の電極材料でも発光素子として駆動することも確かめられている (特開2002-332567号明細書参照)。

【0009】

またさらに本発明者らは特開平11-233262号公報、または特開2001-82774号公報において、陰極電極層に接する部分の有機層を、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物によって構成するか、または該有機金属錯体化合物と電子輸送性有機物との混合層によって構成し、かつ該陰極電極層材料が、該混合層中の有機金属錯体化合物中に含有されるアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンを真空中において金属に還元しうる熱還元性金属からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子を提案した (The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, P-61, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 38 (1999) L1348 Part 2, No. 11B, 15 November, reference 12)、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) L800)。

【0010】

この構造の電子注入層の場合、アルミニウムやジルコニウム等の熱還元性金属が真空環境下での蒸着時において、該有機金属錯体化合物上に原子状で (つまり反応活性な状態で) 飛来し、化合物中の金属イオンを金属状態に還元、遊離させることができ、さらに還元

10

20

30

40

50

、遊離した金属はその近傍に存在する電子輸送性有機物を *in-situ* でドーピングして還元（ここでは *Lewis* の定義による還元のことであり、電子の受容を指す）することになり、前記の直接的金属ドーピングの手法と同様に該電子輸送性有機物をラジカルアニオン化している。

#### 【0011】

つまり、この手法においては、アルミニウムは従来のように仕事関数値の大小から選択されているのではなく、真空中における熱還元性という、その当時まで当業者間では知られていなかった新規なアイデアに基づいて選択されている。又、同様の現象はアルカリ金属等の低仕事関数金属イオンを有する無機化合物でも観測されて報告されている (*Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, p. 152 (1997), *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. 44, No. 8, p. 1245 (1997))。

10

#### 【0012】

このような、電子注入技術における歴史的変遷を見ても理解されるように、有機エレクトロルミネッセント素子開発においては、電子注入電極、もしくは陰極電極層界面の電子注入層形成法の改良は、絶え間なく行われてきており、結果として発光効率の劇的な改善や、低電圧駆動化を可能としてきたために、現在においては有機EL素子の性能向上のための重要な要素技術として認識されるに至っている。

#### 【0013】

また、有機層へのホール注入においては、陽極電極層として比較的工作関数の高い透明な酸化物電極材料としてITO (*Indium Tin Oxide*) が用いられることが多かった。有機EL素子は光を面状に取り出す必要があるので、液晶表示装置で広く使われてきたこのITOが、その高仕事関数値の故に、比較的工作関数層へのホール注入に適した材料であったことは、ある意味で幸運な偶然であったとも言える。

20

#### 【0014】

Kodak社のTangらは陽極電極層界面のコンタクトをさらに改善して素子の安定駆動化を実現するために200Å以下の膜厚の銅フタロシアニン（以下、CuPc）を、陽極電極層とホール輸送性有機物との間に挿入した (*Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, (15), p. 2160 (1996), またはKodak社の米国特許第5,061,569号明細書参照)。

30

#### 【0015】

また、パイオニア株式会社のグループは大阪大学の城田らの提案したスターバースト型のアリアルアミン化合物 (*m-MTDA*) を用いることで同様の効果を得ている (*Appl. Phys. Lett.*, Vol. 65, No. 7, 15 August p. 807 (1994))。CuPcや*m-MTDA*等のスターバースト型アリアルアミンは、両者ともイオン化ポテンシャル (Ip) がITOと同等か、もしくは、より小さいため、陽極電極層からのホール注入障壁を低減する効果があるとされており、したがって電極界面でのコンタクト性改善によって、連続駆動時の安定性に改善が見られる。またスターバースト型アリアルアミンの場合は膜の透明性に優れ、ホール移動度が比較的大きい、という特徴があり比較的厚膜 (1000Å (100nm) 程度) にしても際立った駆動電圧の上昇が観測されないので、電極間短絡の危険性回避にも有用であるとされている。

40

#### 【0016】

また、出光興産株式会社は陽極電極層に接するホール注入層として、ホール移動度が高く、かつ、高いガラス転移温度を有するアリアルアミン化合物（商品名：IDE406、分子構造の詳細は明らかにされていない）を使用して、初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>からの輝度半減寿命が4,500時間に達する青色発光素子を開発している（月間ディスプレイ株式会社テクノタイムズ社、2001年9月号、p.25）。

#### 【0017】

また、豊田中央研究所のグループはITOよりも仕事関数の大きい、酸化バナジウム (VO<sub>x</sub>) や酸化ルテニウム (RuO<sub>x</sub>) や酸化モリブデン (MO<sub>x</sub>) などの金属酸化物を

50

ITO上に50～300Åの厚さにスパッタリングの手法を用いて成膜して、陽極電極層であるITOから有機層へのホール注入時のエネルギー障壁を低減した有機EL素子を提案している（日本国特許第2824411号明細書、J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) p. 2750）。この素子の場合、ITOを単独で使

【0018】

同じく、陽極電極層からのホール注入に関して、本出願人は特開平10-49771号公報、特開2001-244079号公報に示すように、電子受容性物質であり、特にルイス酸化合物として広く知られ、金属ハロゲン化物である塩化第二鉄( $\text{FeCl}_3$ )とホール輸送性有機物を共蒸着の手法により所定の比率で混合し、ホール注入層とすることで、さらに改善されたホール注入特性を得ることに成功した(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) L358)。この素子においては、予め有機化合物の酸化剤となりうるルイス酸化合物を、陽極電極層に接触する有機化合物層中にドーピングすることにより、有機化合物は酸化された状態の分子(つまりラジカルカチオン状態)として存在するので、陽極電極層からのホール注入エネルギー障壁を小さくでき、従来の有機EL素子と比べて駆動電圧をさらに低下できる。

【0019】

また、このような化学ドーピング層において、適当な有機化合物とルイス酸化合物の組み合わせを選べば、従来のドーピングされていない有機物のみによって構成される層と異なり、層膜厚を $\mu\text{m}$ オーダーにまで厚くしても駆動電圧の上昇が観測されず、駆動電圧の層膜厚依存性が消失する(第47回高分子学会予稿集、47巻9号、p1940(1998))。また、前記特開2001-244079号公報(特願2000-54176号)中に記載されているとおり、該ルイス酸ドーピング層を光学膜厚(optical path length)の調整に使用し、発光スペクトル制御層として機能させ、色純度の改善等に利用することもできる。

【0020】

また、さらに本出願人は特願2003-358402号明細書や特願2004-202266において、金属酸化物である $\text{V}_2\text{O}_5$ (5酸化バナジウム)、 $\text{Re}_2\text{O}_7$ (7酸化2レニウム)、 $\text{MoO}_3$ (3酸化モリブデン)、又は $\text{WO}_3$ (3酸化タングステン)とホール輸送性有機物であるアリールアミン化合物との混合膜を陽極電極層に接するホール注入層として形成して、優れたホール注入特性が得られることを開示した。この素子のホール注入層の特徴は、 $\text{V}_2\text{O}_5$ (5酸化バナジウム)のような $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 程度の比抵抗を有する絶縁性n型半導体が、該アリールアミン化合物と酸化還元反応による電荷移動錯体を形成する能力を併せ持つという特異的性質を利用して、前述のルイス酸化合物を利用するホール注入層と同等の低電圧駆動化と、さらに素子の安定駆動化を両立している点にある。

【0021】

また、この $\text{V}_2\text{O}_5$ (5酸化バナジウム)が混合されたホール注入層は陽極電極層用電極材料の仕事関数値の大小によらずホール注入が可能なので、Alのように従来はホール注入に不向きであるとされてきた金属を陽極電極層として使用しても注入障壁のないホール注入が実現でき、また化学的にも安定なので(一連の典型的なルイス酸化合物で懸念されるような)該電極金属の腐食に憂慮する必要もない。

【0022】

【特許文献1】特願2003-358402号明細書

【特許文献2】特開2002-332567号公報

【特許文献3】特開平10-49771号公報

【特許文献4】特開平10-270171号公報

【特許文献5】特開平11-233262号公報

【特許文献6】特開2001-244079号公報

【特許文献7】特開2001-82774号公報

【特許文献8】特許第2824411号明細書

10

20

30

40



- 【特許文献9】米国特許第4,356,429号明細書
- 【特許文献10】米国特許第4,539,507号明細書
- 【特許文献11】米国特許第4,720,432号明細書
- 【特許文献12】米国特許第4,885,211号明細書
- 【特許文献13】米国特許第5,059,862号明細書
- 【特許文献14】米国特許第5,061,569号明細書
- 【特許文献15】米国特許第6,013,384号明細書
- 【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)
- 【非特許文献2】Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2866、SID 97 DIGEST・P775 10
- 【非特許文献3】Appl. Phys. Lett., Vol. 70, p. 152 (1997), IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 44, No. 8, p. 1245 (1997)
- 【非特許文献4】Appl. Phys. Lett., Vol. 69, (15), p. 2160 (1996)
- 【非特許文献5】Appl. Phys. Lett., Vol. 65, No. 7, 15 August p. 807 (1994)
- 【非特許文献6】CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64th EDITION
- 【非特許文献7】IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993) 20
- 【非特許文献8】J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) p. 2750
- 【非特許文献9】Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) L800
- 【非特許文献10】Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) L358
- 【非特許文献11】Jpn. J. Appl. Phys. vol. 38 (1999) L1348 Part 2, No. 11B, 15 November, reference 12
- 【非特許文献12】The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, P-61 30
- 【非特許文献13】International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2002 International Conference on the Science and Technology of Emissive Display and Lighting ABSTRACT p. 503
- 【非特許文献14】第47回高分子学会予稿集、47巻9号、p1940 (1998)
- 【非特許文献15】第51回応用物理学会学術講演会、講演予稿集28a-PB-4、p. 1040
- 【非特許文献16】第54回応用物理学会学術講演会、講演予稿集29p-ZC-15、p. 1127 40
- 【非特許文献17】月間ディスプレイ株式会社テクノタイムズ社、2001年9月号、p. 25

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0023】

上述のホール注入技術のそれぞれが持っていた特徴、欠点について列挙すれば以下のようにならめられる。

#### 【0024】

まず、本出願人らのルイス酸化合物を混合したホール注入層は、その低い比抵抗値によ 50

って実質的に該ホール注入層の膜厚を厚くしても駆動電圧が上昇しない等の特徴があり、その点では有効なホール注入層と言えるが、一方、一般的に典型的なルイス酸化合物は化学的に不安定な物質が多く保存安定性に不安があった。また本発明者らの検討では、駆動電圧が低下するものの、対電流効率（または量子効率）を若干ながら低下させる問題があった。

【0025】

また豊田中央研究所が開示した、仕事関数の大きい金属酸化物を陽極電極層上に積層して使用する場合もその光透過率の低さから使用膜厚の上限があり、また、例示されている化合物は実質的にすべてスパッタリング法のみでしか成膜できない。

【0026】

TangらのCuPcや、城田らのm-MTDATA等のスターバースト型アリアルアミン化合物を代表とする、イオン化ポテンシャルの小さい有機物を使用するホール注入層は、陽極電極層界面でのコンタクト性に改善が見られるものの、使用膜厚には、やはり上限があるため素子設計の自由度が制限される。また、これらCuPcやスターバースト型アリアルアミン化合物は、他のホール注入層と同様に陽極電極層に接するホール注入層として使用されており、該ホール注入層と発光層の間にはさらに、異なる構造の有機化合物からなるホール輸送層を挿入するのが肝要であるとされている。

【0027】

前出のTangらや城田らの論文中に挙げられているTPDやNPB（別称： $\alpha$ NPB）はその典型的な化合物であり、これらの化合物はホール輸送性を有すると同時に、陰極電極層から注入された電子を効率的にブロックして発光層に励起状態を閉じ込める役割を果たしている。同様に前述の出光興産株式会社のホール注入材料であるIDE406と発光層の間にもIDE312（これも商品名であり、分子構造は明らかにされていない）等のホール輸送材料をさらに重ねて使用することが発光効率向上のためには不可欠とされている。

【0028】

ところが、これらの論文には明らかに記されていないが、該ホール注入層（CuPc層やm-MTDATA層やIDE406）と該ホール輸送層（TPD層やNPB層やIDE312）との界面にも実際にはホールの移動障壁が存在しており、各所でその指摘がなされている（たとえばD. Bernerら、「International Works hop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2002 International Conference on the Science and Technology of Emissive Display and Lighting」ABSTRACT p. 503）。

【0029】

このホールの移動障壁の存在は素子の駆動電圧の上昇や発光開始電圧の上昇となって観測されるが、このような電圧上昇が発光効率（lm/W）の低下として現れるのはいうまでもない。このような事情が存在するにもかかわらずCuPcやスターバースト型アリアルアミン化合物が現在でも優れたホール注入性化合物として広く使用されているのは、陽極電極層からの優れたホール注入特性はもとより、その高い耐熱性や膜形状安定性が素子の駆動安定性に大きく寄与するからである。

【0030】

また、本出願人らの、金属酸化物である $V_2O_5$ （5酸化バナジウム）とホール輸送性有機物であるアリアルアミン化合物との混合膜であるホール注入層は、その低い比抵抗値、陽極電極層からのホール注入障壁の低減、さらに前述の化学的安定性等、これまで検討されたなかで最も有効なホール注入層の一つであるが、本発明者らの検討では素子の駆動寿命試験における初期の劣化曲線が若干急峻であり、結果として本発明の素子と比べて輝度半減寿命が短くなることが判明した。

【0031】

本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、前述の典型的なルイ

10

20

30

40

50

ス酸化合物や、金属酸化物のような電子受容性物質を陽極電極に隣接する層に存在させるのではなく、陽極電極に接していない位置に存在させて、低電圧駆動と素子寿命安定化を両立させる目的でなされた。

#### 【0032】

また、本発明は陽極電極層から注入されたホールを発光層へ移動させるための複数のホール輸送層の組み合わせ（前述の「CuPcとNPB」や「m-MTDATAとTPD」や「IDE406とIDE312」などが現在知られている代表的なものであり、そのほかに導電性高分子であるPEDOTやPANIとアリアルアミン化合物の組み合わせ等が知られている）を使用して、素子の駆動寿命安定性を維持したまま、そこで問題とされていた、異なる有機分子から構成されている複数のホール輸送層界面でのホール移動障壁を低減させ、結果として発光開始電圧を含む素子駆動電圧を低減させて消費電力を低減しようとする目的でなされたものである。

10

#### 【0033】

本発明の有機EL素子のホール輸送層は、従来の有機EL素子に採用されてきた複数の層からなるホール輸送層を隔てる界面近傍に電子受容性物質が存在しており、該電子受容性物質が接触している2種類のホール輸送性物質のどちらか一方、もしくは両方と酸化還元反応による電荷移動錯体を形成して、結果的に該ホール輸送性物質をラジカルカチオン状態として、これまで問題とされてきたホールの移動障壁を低減させて、駆動電圧の低減と素子駆動安定性を両立させることを目的としている。

20

#### 【0034】

本発明者らは、これまで特開平10-49771号公報、特開2001-244079号公報、特願2003-358402号明細書においてホール輸送性有機物として広く使用されてきたアリアルアミン化合物等の電子供与性化合物と酸化還元反応によって電荷移動錯体を形成する電子受容性物質を陽極電極層に接するホール注入層部分に混合することで素子の低電圧駆動化と高効率化を実現してきた。

#### 【0035】

本出願は、これらの特徴に加えて駆動寿命安定性を付与するために、陽極電極層に接するホール注入層部分ではなく、従来から駆動安定性のために用いられてきた複数のホール輸送層をそのまま採用した場合でも、それらの層を隔てる界面に電子受容性物質を存在させて低電圧駆動化を実現し、素子の高効率化を図ろうとするものである。

30

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0036】

上記問題点を解決するために、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、陽極電極層と、陽極電極層と対向して配置された陰極電極層と、陽極電極層と陰極電極層との間に位置し、有機物を有する発光層と、を有し、陽極電極層からホールが注入され、陰極電極層から電子が注入されることにより、発光層の励起状態が生成され、これにより発光する有機エレクトロルミネッセント素子であって、陽極電極層と陰極電極層との間に位置し、陽極電極層から注入されたホールを輸送する少なくとも一層以上からなるホール輸送層中に電子受容性物質が存在しており、前記電子受容性物質は、前記陽極電極と接していない位置に存在することを特徴としている。特に前記ホール輸送層が二層以上からなる複数のホール輸送層からなる場合は、その複数のホール輸送層を隔てる界面に電子受容性物質が存在することを特徴としている。

40

#### 【0037】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、互いに対向する陽極電極層と陰極電極層との間に、少なくとも一層の発光層を含む発光ユニットを複数個有する有機エレクトロルミネッセント素子であって、各発光ユニットは少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られており、電荷発生層は $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する電氣的絶縁層であり、発光ユニットはホール輸送層を有し、複数の発光ユニットのうちの少なくとも一つの発光ユニットのホール輸送層中に電子受容性物質が存在しており、かつ、前記電子受容性物質は、前記陽極電極や前記電荷発生層と接していない位置に存在するこ

50

とを特徴としている。特に前記ホール輸送層が二層以上からなる複数のホール輸送層からなる場合は、その複数のホール輸送層を隔てる界面に電子受容性物質が存在することを特徴としている。

【0038】

電子受容性物質は、陽極電極に接しない位置に単独の層を形成することが出来、また、ホール輸送性物質と混合された混合層の形で存在することが出来る。特に、ホール輸送層が複数存在する場合は、前記複数のホール輸送層に挟まれる層で電子受容性物質の層を形成することができ、もしくは、互いに隣接する前記複数のホール輸送層の一方、もしくは両方に混合されて存在させることもできる。また、場合により、前記電子受容性物質と、異なる複数のホール輸送層を形成する互いに異なるホール輸送性分子を混合して（3種類の物質が混合された）層を形成することも可能である。

10

【0039】

ホール輸送層はホール輸送性物質を有し、電子受容性物質とホール輸送性物質は、共蒸着によって混合させることができる。

【0040】

電子受容性物質は無機物を有してもよいし、有機物を有してもよい。

【0041】

電子受容性物質は金属ハロゲン化物や金属酸化物を有してもよく、金属酸化物として $V_2O_5$ または $Re_2O_7$ を用いることができる。

【0042】

電子受容性物質としての有機物は少なくとも一個のフッ素または少なくとも一個のシアノ基を置換基として有することが好ましく、テトラフルオローテトラシアノキノジメタンを用いることができる。

20

【0043】

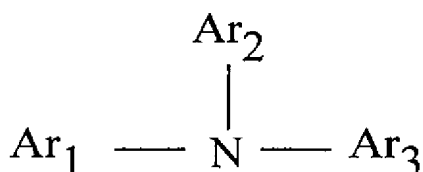
電子受容性物質としての有機物はホウ素化合物であり、かつ、少なくとも一個のフッ素を置換基として有することが好ましく、トリスβ-（ペンタフルオロナフチル）ボラン（PNB）を用いることができる。

【0044】

電子受容性有機物と接触しているホール輸送性有機物は、一般式

30

【化1】



で示されるアリールアミン化合物であることが好ましい。但し、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ および $\text{Ar}_3$ は、それぞれ独立に置換基を有してよい芳香族炭化水素基を表わす。

40

【0045】

また、電子受容性有機物と接触しているホール輸送性有機物は、前出（App1. Phys. Lett., Vol. 69, (15), p. 2160 (1996), またはKodak社の米国特許第5,061,569号明細書参照）に記載の銅フタロシアニン（CuPc）等のポルフィリン化合物誘導体、「第39回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、28p-Q-9, p. 1036 (1992)」に記載されているキナクリドン顔料とその誘導体、特開2000-58267号公報に記載されているインダンスレン顔料とその誘導体、等の顔料型化合物であることが好適である。

【0046】

上記顔料型有機物は、ポルフィリン化合物もしくはその誘導体、キナクリドン化合物

50

もしくはその誘導体、又は、インダスレン化合物もしくはその誘導体とすることができる。

【発明の効果】

【0047】

本発明によると、陽極電極層から注入されたホールを発光層へ移動させるための複数のホール輸送層の組み合わせを使用して、素子の駆動寿命安定性を維持したまま、そこで問題とされていたホール移動障壁を低減させ、結果として発光開始電圧を含む素子駆動電圧を低減させて消費電力を低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0048】

以下、本発明にかかる実施形態を図面を参照しつつ詳しく説明する。上述のように、本発明の有機EL素子の最も好ましい実施形態は、陽極電極層に接する複数の層からなるホール輸送層及びホール輸送層を構成するホール輸送性分子と、電子受容性物質層及び電子受容性物質層を構成する電子受容性物質との組み合わせを有するところに特徴があり、具体的な構造例としては以下の(A)から(E)に示すものがある。

【0049】

(A) 基板1／陽極電極層2／第1ホール輸送層11／電子受容性物質層20／第2ホール輸送層12／発光層を含む有機構造体30／陰極電極層3 (図1(b))

(B) 基板1／陽極電極層2／第1ホール輸送層11／第1ホール輸送性分子と電子受容性物質の混合層21／第2ホール輸送層12／発光層を含む有機構造体30／陰極電極層3 (図1(c))

(C) 基板1／陽極電極層2／第1ホール輸送層11／第2ホール輸送性分子と電子受容性物質の混合層22／第2ホール輸送層12／発光層を含む有機構造体30／陰極電極層3 (図1(c))

(D) 基板1／陽極電極層2／第1ホール輸送層11／第1ホール輸送性分子と電子受容性物質の混合層21／第2ホール輸送性分子と電子受容性物質の混合層22／第2ホール輸送層12／発光層を含む有機構造体30／陰極電極層3 (図1(d))

(E) 基板1／陽極電極層2／第1ホール輸送層11／第1ホール輸送性分子と電子受容性物質の混合層21／電子受容性物質層20／第2ホール輸送性分子と電子受容性物質の混合層22／第2ホール輸送層12／発光層を含む有機構造体30／陰極電極層3 (図1(e))

(F) 基板1／陽極電極層2／第1ホール輸送層11／第1ホール輸送性分子と第2ホール輸送性分子と電子受容性物質の混合層23／第2ホール輸送層12／発光層を含む有機構造体30／陰極電極層3 (図1(c))

【0050】

上記の構造において、第1ホール輸送層11を構成するホール輸送性分子と第2ホール輸送層12を構成するホール輸送性分子が、異なっている、同一であってもよく、本発明は、前記電子受容性分子が、陽極電極と接していない位置に存在してホール輸送性分子と接触し、該ホール輸送性分子をラジカルカチオン化していれば良く、上記の構造に限定されるものではない。

【0051】

上記(A)から(F)の有機エレクトロルミネッセント素子の構造と従来の有機エレクトロルミネッセント素子の構造の概念図を図1に示した。ここで、典型的な従来の有機エレクトロルミネッセント素子は、図1(a)に示すように、

基板1／陽極電極層2／第1ホール輸送層11／第2ホール輸送層12／発光層を含む有機構造体30／陰極電極層3  
という構造を有している。

【0052】

上記の構造例はホール輸送層部分に異なる2種類の化合物が使用されている例であるが、さらに異なる化合物が重ねられた3層以上のホール輸送層の構成であってもよく、本発

10

20

30

40

50

明の有機EL素子は互いに異なる化合物によって構成された各ホール輸送層を隔てる界面の少なくとも1つに電子受容性物質が、上記の(A)から(F)のような適当な形態で存在して各ホール輸送層間のホール移動障壁が緩和されているのが好適である。

#### 【0053】

また上記(A)から(F)の陽極電極層と第1ホール輸送層間でオーミックなコンタクトが保証されない場合、特に陽極電極にITOではなく金属電極が用いられるような場合は、当然この界面でのホール注入障壁が駆動電圧の上昇や素子駆動の不安定化をもたらすことが懸念される。その場合は本発明者らが特開平10-49771号公報、特開2001-244079号公報、特願2003-358402号明細書において示してきた混合層、つまりホール輸送性有機物として広く使用されてきたアリアルアミン化合物等の電子供与性化合物と酸化還元反応によって電荷移動錯体を形成する電子受容性物質を陽極電極層に接するホール注入層部分に混合して存在させる手法等を用いればよい。

10

#### 【0054】

具体的には、たとえば上記(A)(図1(b))の構成に対応して、(G)基板/陽極電極層/電子供与性物質と電子受容性物質の混合層/第1ホール輸送層/電子受容性物質層/第2ホール輸送層/発光層を含む有機構造体/陰極電極層という構成を用いるのが好適である。特に陽極電極層として仕事関数が小さい金属(<5.0eV)を用いる場合は、この種の混合層を陽極電極層に接する層として付加することが好適である。

#### 【0055】

また、本発明者らは、特開2003-272860号公報において、これまでの有機EL素子とは異なる、新規な構造を有する素子構造を提案した。該素子構造の特徴は複数の発光ユニット(従来型有機EL素子の陰極電極層と陽極電極層に挟まれた層部分)が「電荷発生層」と呼ばれる層によって仕切られた構造を有しており、電圧印加時には該電荷発生層がホールと電子の発生層として機能して、結果的に複数の従来型有機EL素子が直列に接続されたように同時に発光する特徴を持っている。なお、電荷発生層は $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有することが望ましい。

20

#### 【0056】

この素子構造の有機EL素子に含まれる各発光ユニットのホール輸送層部分も従来の有機EL素子と略同様の構成を有するので、本発明の構成のホール輸送層は、この新規な構造の有機EL素子にも応用できる。

30

#### 【0057】

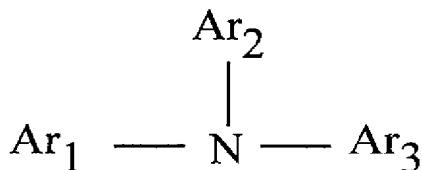
また、本発明のホール輸送層部分を構成する化合物群と電子受容性物質(無機物質でも、有機化合物でも良い)が酸化還元反応により電荷移動錯体を形成しうるものであるか否かは、分光学的分析手段(吸収スペクトル測定)によって確認することができる。具体的には、ホール輸送層部分を構成する化合物群と電子受容性物質が、それぞれ単独では、波長800~2000nmの近赤外領域に吸収スペクトルのピークを示さないが、ホール輸送層部分を構成する化合物群と電子受容性物質の混合膜では、波長800~2000nmの近赤外領域に吸収スペクトルのピークがあり、ホール輸送層部分を構成する化合物群と電子受容性物質間での電子移動を明確に示唆する証拠として確認することができる。

#### 【0058】

40

図2は、一般式

【化1】



で示される電子供与性化合物のアリアルアミン化合物であるところの2-TNATA、 $\alpha$

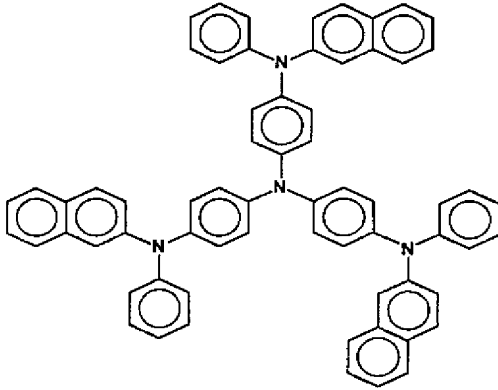
50

NPD（前述のNPBの別称）、スピロ-TAD、スピロ-NPBと、電子受容性物質である $V_2O_5$ （5酸化バナジウム）それぞれの単独での吸収スペクトル、および、上記の各アリールアミン化合物と5酸化バナジウムとの混合膜の吸収スペクトルを示したものである。

【0059】

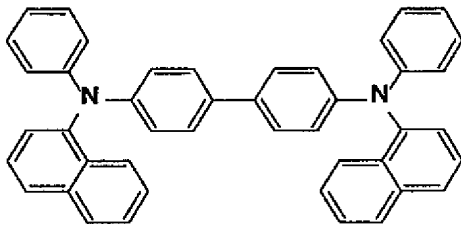
ここで、2-TNATA、 $\alpha$ -NPD、スピロ-TAD、スピロ-NPBはそれぞれ

【化2】



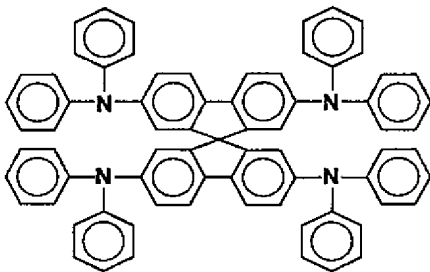
10

【化3】



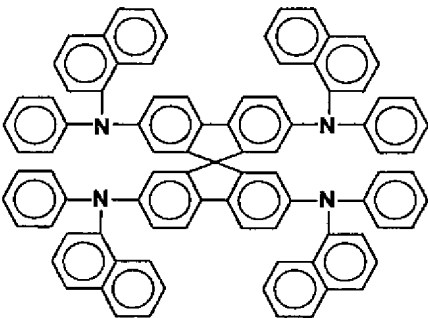
20

【化4】



30

【化5】



40

であらわされる。

50

## 【0060】

図2から明らかなとおり、アリールアミン化合物および5酸化バナジウムは、単独では波長800～2000nmの近赤外領域にピークを示さないが、アリールアミン化合物と5酸化バナジウムとの混合膜は、波長800～2000nmの近赤外領域に顕著なピークを示し、電荷移動錯体を形成していることを確認することができる。

## 【0061】

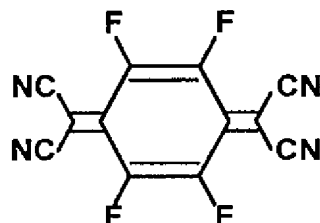
また、図3から明らかな通り、アリールアミン化合物である $\alpha$ NPDと7酸化2レニウムは、単独では波長800～2000nmの近赤外領域にピークを示さないが、 $\alpha$ NPDと7酸化2レニウムの混合膜は、波長800～2000nmの近赤外領域に顕著なピークを示し、電荷移動錯体を形成していることを確認することができる。

10

## 【0062】

図4は、2-TNATA、及び、下記式

## 【化6】



20

で示されるテトラフルオロ-テトラシアノキノジメタン（4F-TCNQ）それぞれの単独膜、並びに、両者の混合膜の吸収スペクトルを示す（縦軸：吸光度（absorbance）、横軸：吸収波長（nm））。

## 【0063】

図2～図4に示した各混合膜の吸収スペクトルが、各々の単独の物質の吸収スペクトルの（単純な）重ね合わせではなく、電子移動を伴う反応（つまり酸化還元反応）によって、第3の新たな吸収ピークが近赤外線領域800nmから2000nmの位置に観測されており、本発明者らの検討では、このような酸化還元反応によるラジカルカチオン化したホール輸送性有機物が、異なる化合物からなる複数のホール輸送層間のホール移動を容易にして、結果として素子の駆動電圧を低下させることが判明した。

30

## 【0064】

また、ホール輸送性物質と電子受容性物質がそれぞれ層状に積層されて接触している場合、該酸化還元反応は、該二層が接する界面で起こっていることが容易に想像され、実際に積層構造によって本発明のホール輸送層部分を形成しても、意図した所望の特性を得ることができる。このような状態を図5及び図6に概念的に示した。

## 【0065】

なお、図5及び図6においては、第1ホール輸送層11及び第2ホール輸送層12は、それぞれ、第1ホール輸送性分子110及び第2ホール輸送性分子120を有している。図5に示す積層型の有機エレクトロルミネッセント素子においては、電子受容性物質層20は電子受容性物質200を有している。一方、図6に示す混合層型の有機エレクトロルミネッセント素子においては、電子受容性物質200と、第1ホール輸送性分子210又は第2ホール輸送性分子220と、からなる層21または22、もしくは、電子受容性物質200と第1ホール輸送性分子210と第2ホール輸送性分子220とからなる層23を有している。

40

## 【実施例】

## 【0066】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

## 【0067】

50



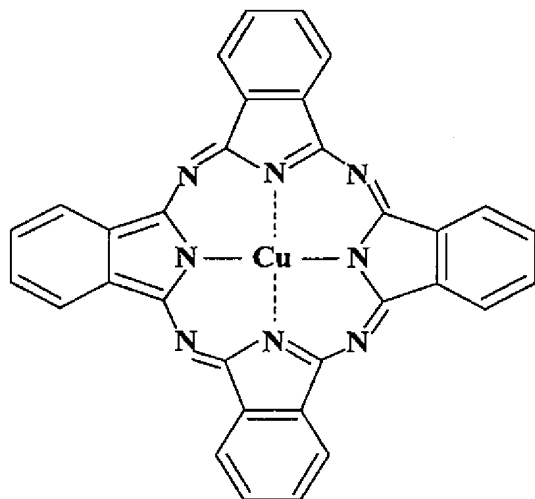
なお、有機化合物、金属化合物、金属等の成膜には、アネルバ製真空蒸着機を使用した。蒸着物質の成膜速度の制御や膜厚の制御は該蒸着機に取付けられている、水晶振動子を使用した成膜モニターC R T M - 8 0 0 0 (U L V A C (日本真空技術社)製)を使用した。また、成膜後の実質膜厚の測定には、テンコール(T e n c o r)社製P 1 0 触針式段差計を用いた。素子の特性評価には、ケースレー(K E I T H L E Y)社ソースメータ2 4 0 0、トプコンB M - 8 輝度計を使用した。素子に直流電圧を0. 2 V / 2 秒の割合でステップ状に印加して、電圧上昇1 秒後の輝度および電流値を測定した。また、E L スペクトルは、浜松ホトニクスP M A - 1 1 オプチカルマルチチャンネルアナライザーを使用して定電流駆動し測定した。

【0068】

<基準例1> (CuPcを使用した従来の有機EL素子の作製例)

図7の積層構成の有機EL素子を基準例1として作製した。ガラス基板701上に陽極透明電極層(陽極電極層)702として、シート抵抗 $10\Omega/\square$  ( $10\Omega/sq$ )のITO(インジウムスズ酸化物、日本板硝子社製)がコートされている。その上に

【化7】

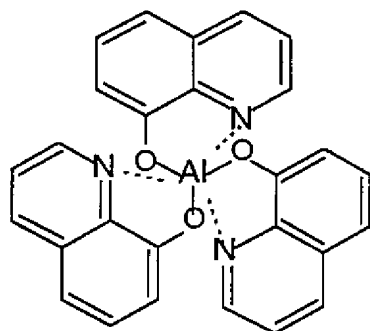


であらわされるCuPcを $10^{-6}$  torr下で、 $2\text{\AA}/\text{秒}$ の蒸着速度で $150\text{\AA}$ の厚さに成膜し、第1ホール輸送層(ホール注入層)711を形成した。

【0069】

次に、前記第1ホール輸送層(ホール注入層)711の上に、ホール輸送性を有する $\alpha$  NPDを $10^{-6}$  torr下で、 $2\text{\AA}/\text{秒}$ の蒸着速度で $500\text{\AA}$ の厚さに成膜し、第2ホール輸送層712を形成した。さらに、前記第2ホール輸送層の上に、発光層706として

【化8】



で表されるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体層(以下「Alq」という)を第2ホール輸送層と同じ条件で $700\text{\AA}$ の厚さに真空蒸着して形成した。

【0070】

10

20

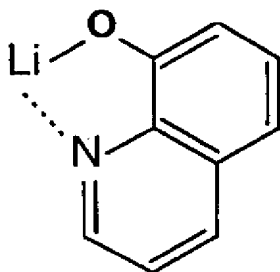
30

40

50

次に、前記発光層 706 の上に、本発明者らが特開平 11-233262 号公報で開示した電子注入層 707 を形成するため

【化 9】



で表される（8-キノリノラト）リチウム（以下「Li q」という）金属錯体層（以下「Li q」という）を 10 Å の厚さに成膜した。

【0071】

次に、陰極電極層 703 として、Al を蒸着速度 10 Å/秒で 1000 Å 蒸着した。発光領域は縦 0.2 cm、横 0.2 cm の正形状とした。この有機 EL 素子において、陽極透明電極（陽極電極層）702 である ITO と陰極電極層 703 である Al との間に、直流電圧を印加し、発光層 706（Al q）から緑色発光の輝度を測定した。図 11、図 12、図 13 中の白四角プロット（□）はこの素子の電流密度（mA/cm<sup>2</sup>）－電圧（V）特性（図 11）、輝度（cd/m<sup>2</sup>）－電圧（V）特性（図 12）、電力効率（lm/W）－輝度（cd/m<sup>2</sup>）特性（図 13）を示すものである。この素子の発光開始電圧（turn on voltage＝輝度計が 0.01 cd/m<sup>2</sup> 以上の輝度を計測する電圧）は 3.0 V であった。

【0072】

<実施例 1>（本発明の有機 EL 素子の作製例）

図 8 の積層構成の有機 EL 素子を実施例 1 として作製した。ガラス基板 801 上に陽極透明電極（陽極電極層）802 として、シート抵抗 10 Ω/□ の ITO（インジウムスズ酸化物、日本板硝子社製）がコートされている。その上に基準例 1 と同様の条件で、第 1 ホール輸送層 811 として CuPc を 150 Å の厚さに成膜した。次に、本発明の要素である電子受容性物質 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（5 酸化バナジウム）と第 2 ホール輸送層 812 の構成物質である αNPD を共蒸着の手法で、モル比率が 4：1（＝V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>：αNPD）で構成した混合膜層 822 を 100 Å の厚さに成膜した。以下、基準例 1 と同様の手順で、第 2 ホール輸送層 812 として αNPD、発光層 806 として Al q、電子注入層 807 として Li q、陰極電極層 803 として Al を順次成膜して、素子を完成させた。

【0073】

この有機 EL 素子において、陽極透明電極 802 である ITO と陰極電極層 803 である Al との間に、直流電圧を印加し、発光層 806（Al q）から緑色発光の輝度を測定した。図 11、図 12、図 13 中の白丸プロット（○）はこの素子の電流密度（mA/cm<sup>2</sup>）－電圧（V）特性（図 11）、輝度（cd/m<sup>2</sup>）－電圧（V）特性（図 12）、電力効率（lm/W）－輝度（cd/m<sup>2</sup>）特性（図 13）を示すものである。この素子の発光開始電圧（turn on voltage）は 2.6 V であった。

【0074】

<基準例 2>（2-TNATA を使用した従来の有機 EL 素子の作製例）

図 9 の積層構成の有機 EL 素子を基準例 2 として作製した。素子構成は、基準例 1 の第 1 ホール輸送層である CuPc 層（150 Å）を前述の 2-TNATA 層（600 Å）に置き換えた以外は、基準例 1 と同様である。

【0075】

すなわち、ガラス基板 901 上に、陽極透明電極（ITO）902、第 1 ホール輸送層（2-TNATA）911、第 2 ホール輸送層（αNPD）912、発光層（Al q）9

06、電子注入層(Liq)907、陰極電極層(A1)903を成膜して素子を完成させた。

#### 【0076】

この有機EL素子において、陽極透明電極902であるITOと陰極電極層903であるA1との間に、直流電圧を印加し、発光層906(A1q)から緑色発光の輝度を測定した。図14、図15、図16中の白三角プロット( $\Delta$ )と、図18、図19、図20、図27、図28、図29中の黒丸プロット( $\bullet$ )はこの素子の電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )－電圧(V)特性(図14、図18、図27)、輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )－電圧(V)特性(図15、図19、図28)、電力効率( $\text{lm}/\text{W}$ )－輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )特性(図16、図20、図29)を示すものである。この素子の発光開始電圧(turn on voltage)は2.8Vであった。

10

#### 【0077】

<実施例2>(本発明の有機EL素子の作製例)

図10の積層構造の有機EL素子を実施例2として作成した。

素子構成は、基準例2の第1ホール輸送層(2-TNATA)と第2ホール輸送層( $\alpha$ NPD)の間に、本発明の要素である電子受容性物質 $\text{V}_2\text{O}_5$ (5酸化バナジウム)と第2ホール輸送層1012の構成物質である $\alpha$ NPDを共蒸着の手法で、モル比率が4:1(= $\text{V}_2\text{O}_5$ : $\alpha$ NPD)で構成した混合膜層1022を100Åの厚さに成膜して挿入した以外は基準例2と同様である。

#### 【0078】

すなわち、ガラス基板1001上に、陽極透明電極(ITO)1002、第1ホール輸送層(2-TNATA)1011、電子受容性物質 $\text{V}_2\text{O}_5$ (5酸化バナジウム)と第2ホール輸送層1012の構成物質である $\alpha$ NPDを共蒸着の手法で、モル比率が4:1(= $\text{V}_2\text{O}_5$ : $\alpha$ NPD)で構成した混合膜層1022、第2ホール輸送層( $\alpha$ NPD)1012、発光層(A1q)1006、電子注入層(Liq)1007、陰極電極層(A1)1003を成膜して素子を完成させた。

20

#### 【0079】

この有機EL素子において、陽極透明電極1002であるITOと陰極電極層1003であるA1との間に、直流電圧を印加し、発光層1006(A1q)から緑色発光の輝度を測定した。図14、図15、図16中の白丸プロット( $\circ$ )はこの素子の電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )－電圧(V)特性(図14)、輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )－電圧(V)特性(図15)、電力効率( $\text{lm}/\text{W}$ )－輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )特性(図16)を示すものである。この素子の発光開始電圧(turn on voltage)は2.4Vであった。

30

#### 【0080】

<実施例3>(本発明の有機EL素子の作製例)

図17の積層構造の有機EL素子を実施例3として作成した。素子構成は、基準例2の第1ホール輸送層(2-TNATA)と第2ホール輸送層( $\alpha$ NPD)の間に、本発明の要素である電子受容性物質層(4F-TCNQ)を10Åの厚さに成膜して挿入した以外は基準例2と同様である。

#### 【0081】

すなわち、ガラス基板1101上に、陽極透明電極(ITO)1102、第1ホール輸送層(2-TNATA)1111、電子受容性物質層(4F-TCNQ)1120、第2ホール輸送層( $\alpha$ NPD)1112、発光層(A1q)1106、電子注入層(Liq)1107、陰極電極層(A1)1103を成膜して素子を完成させた。

40

#### 【0082】

この有機EL素子において、陽極透明電極1102であるITOと陰極電極層1103であるA1との間に、直流電圧を印加し、発光層1106(A1q)から緑色発光の輝度を測定した。図18、図19、図20中の白丸プロット( $\circ$ )はこの素子の電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )－電圧(V)特性(図18)、輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )－電圧(V)特性(図19)、電力効率( $\text{lm}/\text{W}$ )－輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )特性(図20)を示すものである。この

50

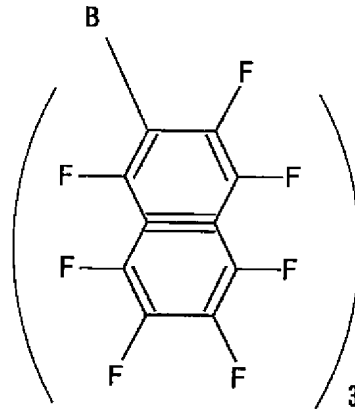
素子の発光開始電圧 (turn on voltage) は 2.4 V であった。

【0083】

<実施例 4> (本発明の有機 EL 素子の作成例)

図 30 の積層構造の有機 EL 素子を実施例 4 として作成した。素子構成は、基準例 2 の第 1 ホール輸送層 (2-TNATA) と第 2 ホール輸送層 ( $\alpha$ NPD) の間に、本発明の要素である電子受容性物質層である

【化 10】



10

で示される PNB を 40 Å の厚さに成膜して挿入した以外は基準例 2 と同様である。

【0084】

すなわち、ガラス基板 1201 上に、陽極透明電極 (ITO) 1202、第 1 ホール輸送層 (2-TNATA) 1211、電子受容性物質層 (PNB) 1220、第 2 ホール輸送層 ( $\alpha$ NPD) 1212、発光層 (Alq) 1206、電子注入層 (Li q) 1207、陰極電極層 (Al) 1203 を成膜して素子を完成させた。

【0085】

この有機 EL 素子において、陽極透明電極 1202 である ITO と陰極電極層 1203 である Al との間に、直流電圧を印加し、発光層 1206 (Alq) から緑色発光の輝度を測定した。図 27、図 28、図 29 中の白丸プロット (○) はこの素子の電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 電圧 (V) 特性 (図 27)、輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) - 電圧 (V) 特性 (図 28)、電力効率 ( $\text{lm}/\text{W}$ ) - 輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) 特性 (図 29) を示すものであるこの素子の発光開始電圧 (turn on voltage) は 2.4 V であった。

20

30

【0086】

上記の結果から、陽極に接触しておらず、かつ、異なる種類の複数のホール輸送層が接する界面の位置に電子受容性物質を存在させた本発明の有機 EL 素子は、発光開始電圧を含む素子駆動電圧を低下させ、結果として電力変換効率を改善できて、かつ、従来から寿命安定化に重要であると認識されている (陽極電極層に接する) ホール注入層物質をそのまま使用することで、高効率化と長寿命化を両立できることが分かった。

【0087】

<参考例>

本発明における電子受容性物質とホール輸送性物質の相互作用を確認する手段として、前述の分光学的手段のほかに該電子受容性物質とホール輸送性物質の混合膜の比抵抗値 (導電率の逆数として定義されている) の変化に着目する方法がある。この比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) の測定法は、被測定物の比抵抗の値 (レンジ) によって 2 種類の方法で測定した。

40

【0088】

第 1 の測定法 (サンドイッチ法) は、比較的比抵抗の大きい物質に対して適当とされる方法で、被測定物の蒸着薄膜を電極で挟持した形態 (図 21 および図 22 に示すサンドイッチ構造の比抵抗評価用素子) で測定を行い、印加電圧 (V) と被測定物薄膜の膜厚 (cm) (つまり電極間距離) から得られる電場 E ( $\text{V}/\text{cm}$ ) と、観測電流 (A) と電流が

50

流れる領域の断面積 ( $\text{cm}^2$ ) とから得られる電流密度 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) との比  $[(V/\text{cm}) / (\text{A}/\text{cm}^2) = (\Omega \cdot \text{cm})]$  から算出した。

#### 【0089】

具体的には (2 mm 幅の) ITO 電極 101 上に (場合により 2 mm 幅の Al 電極上に) 被測定物 103 を所望の膜厚になるように蒸着し、最後に (同じく 2 mm 幅の) アルミニウム電極 102 を ITO 電極 101 と直交するように成膜して、比抵抗評価用素子を作製した。

#### 【0090】

第2の測定法 (並置法) は、比較的比抵抗の小さい物質に対して適当とされる方法で、並置構造の比抵抗評価用素子を用いて測定する。すなわち、図23および図24に示したように、基板200上の同一平面上に予め陽極電極層201、陰極電極層202となる電極を所定距離 ( $L \text{ cm}$ ) 隔てて成膜されたものを用意しておき、その上から被測定物203の蒸着薄膜を所定の開口幅 ( $W \text{ cm}$ ) を有するエリア規定用金属マスクを介して、所定の膜厚 ( $t \text{ cm}$ ) を成膜する。この場合得られる電場  $E$  ( $\text{V}/\text{cm}$ ) は、印加電圧 ( $V$ ) を電極間距離 ( $L \text{ cm}$ ) で除して算出され、電流密度 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) は観測電流 ( $A$ ) を電流が流れる領域の断面積 (この場合は  $W \times t \text{ cm}^2$ ) で除して算出される。このようにして得られた値から、前記のサンドイッチ構造の場合と同様に、比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) を算出した。

#### 【0091】

図25に比抵抗の測定結果を示す。被測定物の種類は、ITO (透明電極材料)、 $V_2O_5$ 、 $V_2O_5$  と  $\alpha\text{NPD}$  の共蒸着膜 ( $V_2O_5 : \alpha\text{NPD} = 4 : 1$ 、 $1 : 1$ 、 $1 : 2$  の3種類のモル比)、 $V_2O_5$  と 2-TNATA の共蒸着膜 [ $V_2O_5 : 2\text{-TNATA} = 4 : 1$  (モル比)]、 $\alpha\text{NPD}$  である。ITO、 $V_2O_5$  と  $\alpha\text{NPD}$  の共蒸着膜、および  $V_2O_5$  と 2-TNATA の共蒸着膜は、並置構造の比抵抗評価用素子で測定し、 $\alpha\text{NPD}$  は、サンドイッチ構造の比抵抗評価用素子で測定した。さらに  $\alpha\text{NPD}$  については電極からの電荷注入をオーミック (ohmic) にするため、本発明者らが特願2003-358402号で開示したホール注入層の組成である、 $V_2O_5$  と  $\alpha\text{NPD}$  の混合膜を両電極に接する部分に  $50 \text{ \AA}$  と薄く形成した上で、 $1000 \text{ \AA}$  の厚さの  $\alpha\text{NPD}$  をサンドイッチして測定した。また、 $V_2O_5$  については、並置構造とサンドイッチ構造の両方で測定し、測定法によらず略同一の比抵抗が得られることを確認した。

#### 【0092】

図25の結果から算出した比抵抗は以下のとおりである。

##### (1) 並置法による結果

- ITO  $4.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
- $V_2O_5$   $7.2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$
- ▲—  $V_2O_5 : \alpha\text{NPD} = 4 : 1$  の共蒸着膜  $2.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$
- ◇—  $V_2O_5 : \alpha\text{NPD} = 1 : 1$  の共蒸着膜  $3.6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$
- +—  $V_2O_5 : \alpha\text{NPD} = 1 : 2$  の共蒸着膜  $2.9 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$
- $V_2O_5 : 2\text{-TNATA} = 4 : 1$  の共蒸着膜  $5.8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$

#### 【0093】

##### (2) サンドイッチ法による結果

- △— ITO/ $V_2O_5$ /Al  $2.8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$
- ▼— ITO/ $\alpha\text{NPD}$ /Al  $1.5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$
- ITO/ $V_2O_5 : \alpha\text{NPD}$  ( $50 \text{ \AA}$ )/ $\alpha\text{NPD}$  ( $1000 \text{ \AA}$ )/ $V_2O_5 : \alpha\text{NPD}$  ( $50 \text{ \AA}$ )/Al  $8.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$

#### 【0094】

また、 $V_2O_5$  と  $\alpha\text{NPD}$  の共蒸着膜の混合比 (モル分率) と比抵抗の関係を図26のグラフに示した。この図に示されるとおり、この混合膜は、両物質の混合によりそれぞれの物質が単独では示すことのない低い比抵抗を示し、この事実によっても電子移動に伴う酸化還元反応の存在が示唆されており、ひいては素子の低駆動電圧化と高効率化に  $V_2O_5$  の

ような電子受容性物質をホール輸送性物質と適当な手法で接触させ、作用させることが有効である基礎的な証明となっている。

【0095】

本発明について上記実施形態を参照しつつ説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、改良の目的または本発明の思想の範囲内において改良または変更が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図1】(a)は従来の有機エレクトロルミネッセント素子の層構造、(b)～(d)は、それぞれ、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子(A)、素子(B)または素子(C)、素子(D)、及び素子(E)の層構造を示す概念図である。

10

【図2】2-TNATA、 $\alpha$ -NPD、スピロ-TAD、スピロ-NPB、 $V_2O_5$ それぞれの単独での吸収スペクトル、および、各アリアルアミン化合物と5酸化バナジウムとの混合膜の吸収スペクトルを示した図である。

【図3】 $\alpha$ -NPDと $Re_2O_7$ の混合膜の吸収スペクトルを示す図である。

【図4】2-TNATAと、テトラフルオロ-テトラシアノキノジメタンそれぞれの単独膜および混合膜の吸収スペクトルを示す図である。

【図5】ホール輸送性物質と電子受容性物質とがそれぞれ層状に積層されて接触している場合の有機エレクトロルミネッセント素子を模式的に示す図である。

【図6】層状に積層されているホール輸送性物質と電子受容性物質の間にホール輸送性物質と電子受容性物質の混合層が形成されている場合の有機エレクトロルミネッセント素子を模式的に示す図である。

20

【図7】基準例1の素子の積層構造を示す模式図である。

【図8】実施例1の素子の積層構造を示す模式図である。

【図9】基準例2の素子の積層構造を示す模式図である。

【図10】実施例2の素子の積層構造を示す模式図である。

【図11】基準例1及び実施例1の素子の電流密度( $mA/cm^2$ )－駆動電圧(V)特性を示す図である。

【図12】基準例1及び実施例1の輝度( $cd/m^2$ )－駆動電圧(V)特性を示す図である。

30

【図13】基準例1及び実施例1の電力効率( $lm/W$ )－輝度( $cd/m^2$ )特性を示す図である。

【図14】基準例2及び実施例2の素子の電流密度( $mA/cm^2$ )－駆動電圧(V)特性を示す図である。

【図15】基準例2及び実施例2の輝度( $cd/m^2$ )－駆動電圧(V)特性を示す図である。

【図16】基準例2及び実施例2の電力効率( $lm/W$ )－輝度( $cd/m^2$ )特性を示す図である。

【図17】実施例3の素子の積層構造を示す模式図である。

【図18】基準例2及び実施例3の素子の電流密度( $mA/cm^2$ )－駆動電圧(V)特性を示す図である。

40

【図19】基準例2及び実施例3の輝度( $cd/m^2$ )－駆動電圧(V)特性を示す図である。

【図20】基準例2及び実施例3の電力効率( $lm/W$ )－輝度( $cd/m^2$ )特性を示す図である。

【図21】サンドイッチ法による比抵抗評価用素子の平面図である。

【図22】サンドイッチ法による比抵抗評価用素子の線A－Aにおける断面図である。

【図23】並置法による比抵抗評価用素子の平面図である。

【図24】並置法による比抵抗評価用素子の線B－Bにおける断面図である。

【図25】参考例の電流密度( $A/cm^2$ )－電場( $V/cm$ )特性を示す図である。

50

【図 26】  $V_2O_5$  と  $\alpha$ -NPD の共蒸着膜の混合比（モル分率）と比抵抗（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）の関係を示す図である。

【図 27】 基準例 2 及び実施例 4 の素子の電流密度（ $\text{mA} / \text{cm}^2$ ）－駆動電圧（V）特性を示す図である。

【図 28】 基準例 2 及び実施例 4 の輝度（ $\text{cd} / \text{m}^2$ ）－駆動電圧（V）特性を示す図である。

【図 29】 基準例 2 及び実施例 4 の電力効率（ $\text{lm} / \text{W}$ ）－輝度（ $\text{cd} / \text{m}^2$ ）特性を示す図である。

【図 30】 実施例 4 の素子の積層構造を示す模式図である。

【符号の説明】

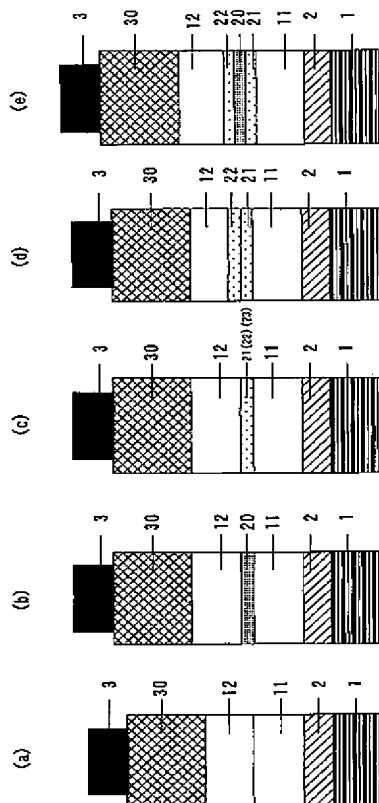
【0097】

1	801	1001	1101	1201	基板（ガラス基板）
2	802	1002	1102	1202	陽極電極層（陽極透明電極層）
3	803	1003	1103	1203	陰極電極層
11	811	1011	1111	1211	第 1 ホール輸送層
12	812	1012	1112	1212	第 2 ホール輸送層
20	1120	1220			電子受容性物質層
21					第 1 ホール輸送性分子と電子受容性物質の混合層
22	822	1022			第 2 ホール輸送性分子と電子受容性物質の混合層
23					第 1 ホール輸送性分子と第 2 ホール輸送性分子と電子受容性物質の混合層
30					発光層を含む有機構造体
806	1006	1106			発光層
807	1007	1107			電子注入層

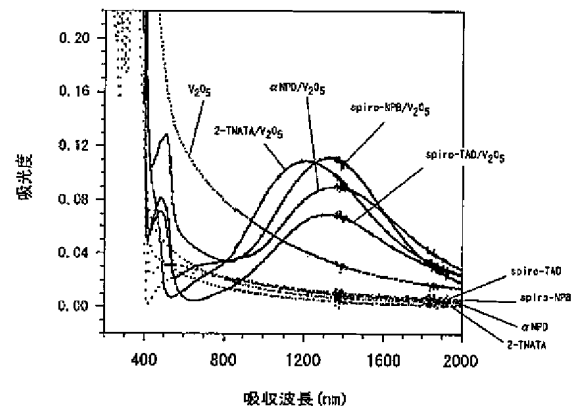
10

20

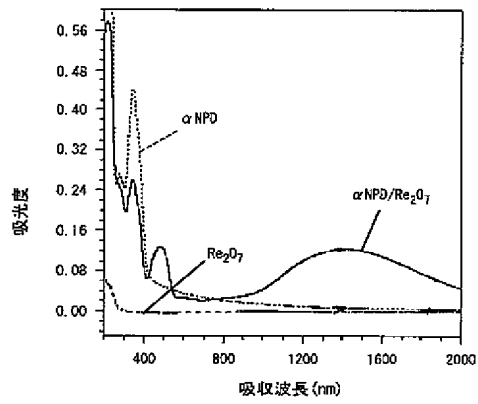
【図 1】



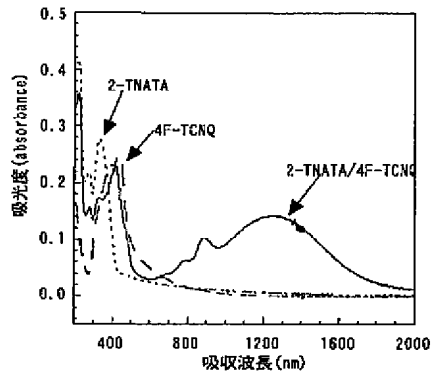
【図 2】



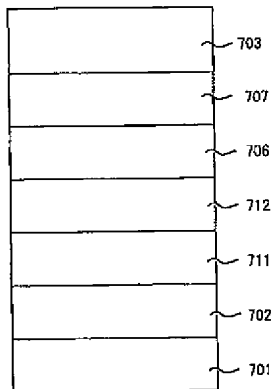
【図 3】



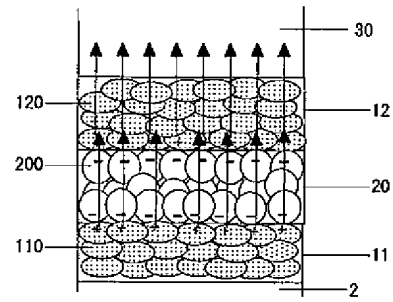
【図 4】



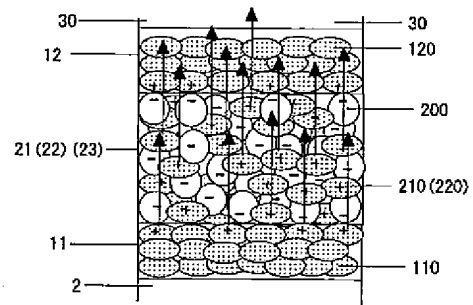
【図 7】



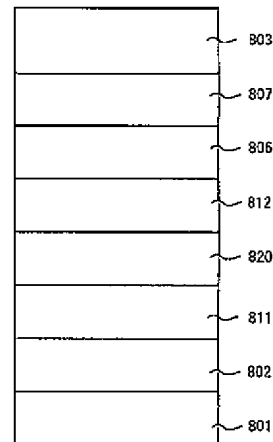
【図 5】



【図 6】

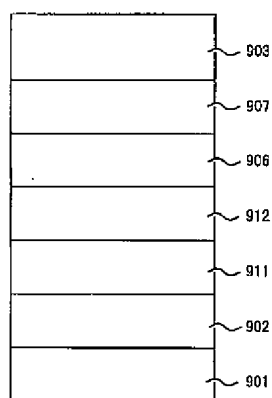


【図 8】

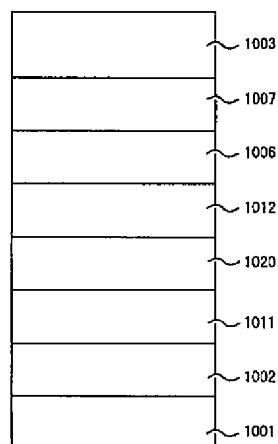




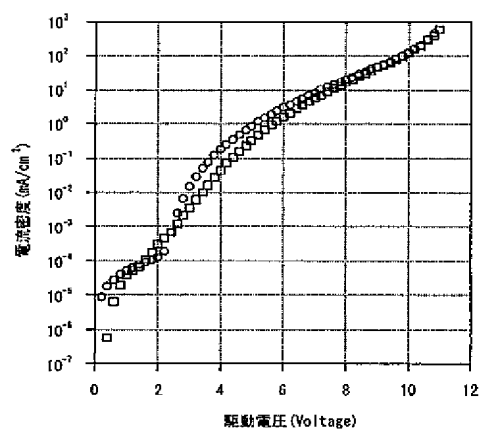
【図 9】



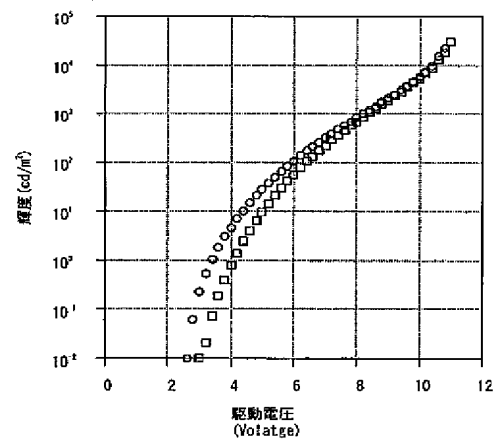
【図 10】



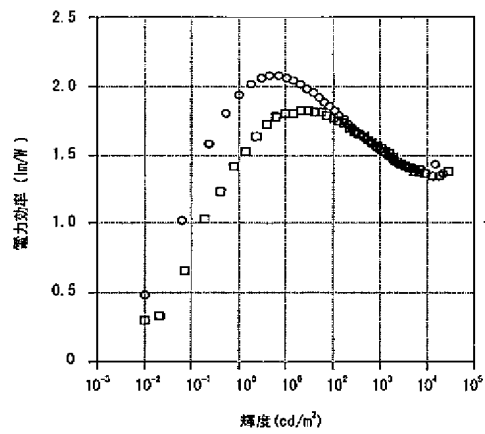
【図 11】



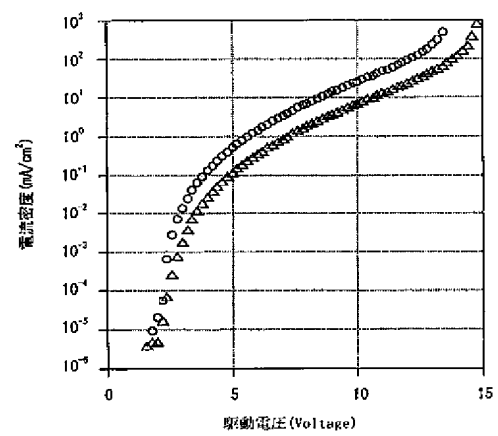
【図 12】



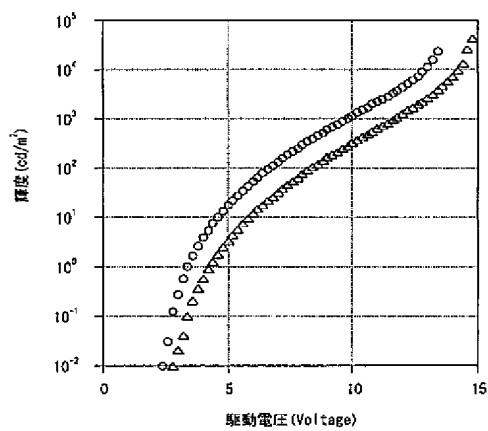
【図 13】



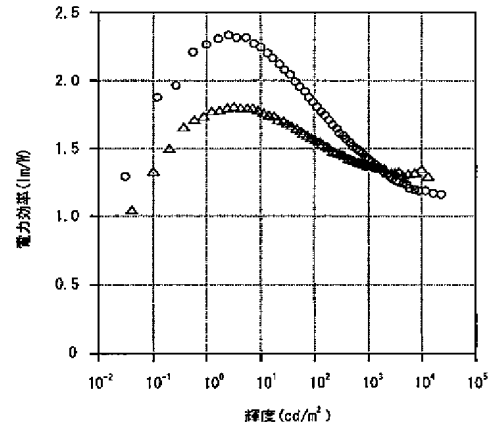
【図 14】



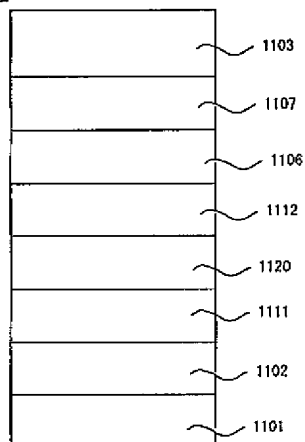
【図 15】



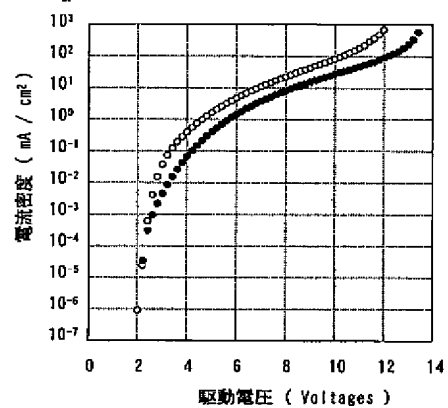
【図 16】



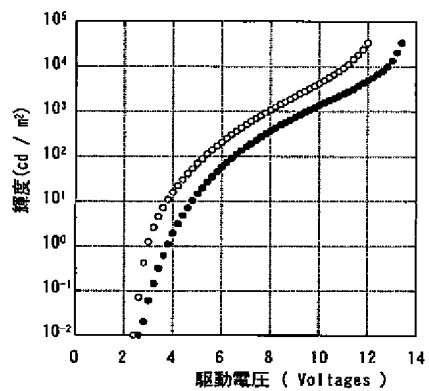
【図 17】



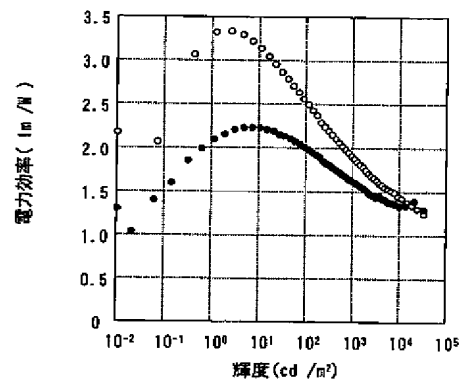
【図 18】



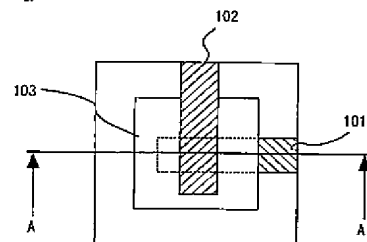
【図 19】



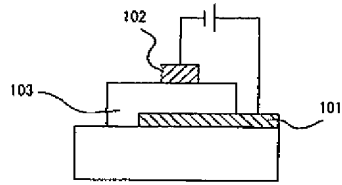
【図 20】



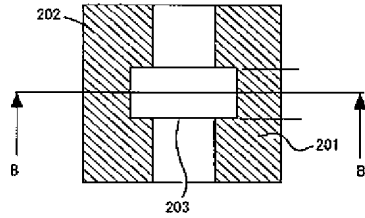
【図 21】



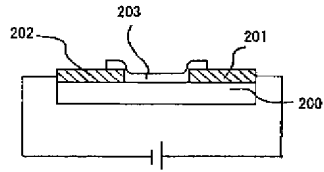
【図 2 2】



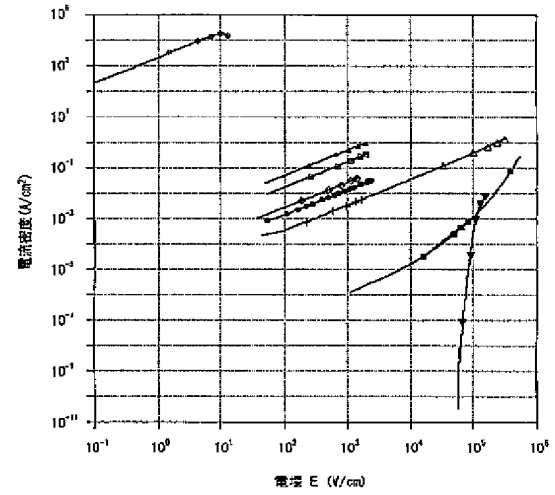
【図 2 3】



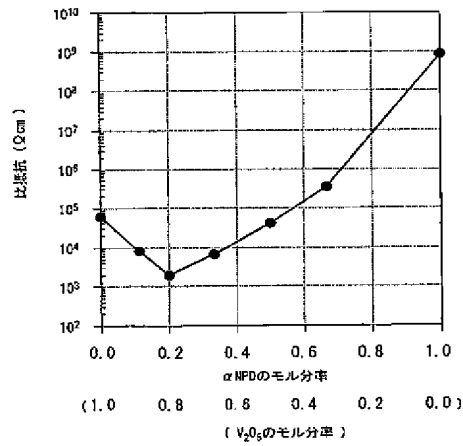
【図 2 4】



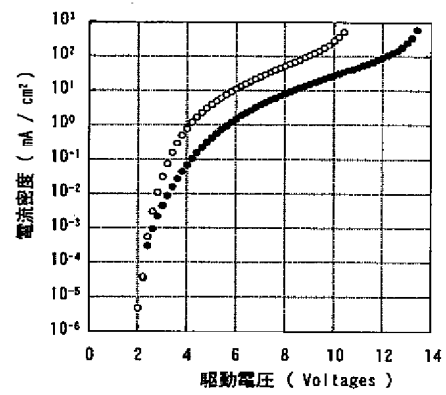
【図 2 5】



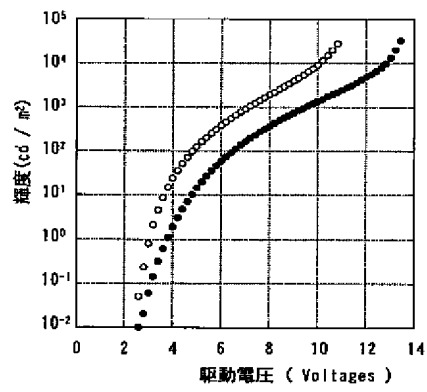
【図 2 6】



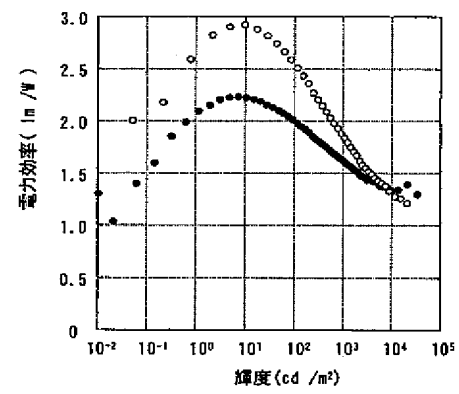
【図 2 7】



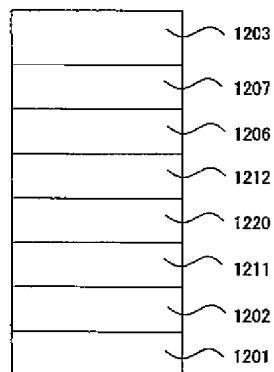
【図 28】



【図 29】



【図 30】



---

フロントページの続き

【要約の続き】

在しており、かつ、電子受容性物質は、陽極電極と接していない位置に存在する。

【選択図】 図1